

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.172.373

21 N° d'enregistrement national.

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.05607

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

22 Date de dépôt 16 février 1973, à 16 h 4 mn.

41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 39 du 28-9-1973.

51 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 22/44; A 01 g 31/00; B 01 j 1/08;
C 08 g 53/14.

71 Déposant : Société dite : BAYER AG., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

73 Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

54 Mousses de résines synthétiques portant des groupes acides.

72 Invention de :

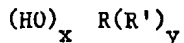
33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 17 février 1972, n. P 22 07 357.0 au nom de Farbenfabriken Bayer AG.*

La préparation de mousses de polyuréthannes à base de polyols et de polyisocyanates par utilisation conjointe d'eau et/ou d'autres agents gonflants, d'activateurs, de stabilisants et d'autres produits auxiliaires, est connue. Un choix approprié des composants individuels et de la concentration en agents gonflants permet de préparer des mousses possédant des propriétés mécaniques et des densités apparentes quelconques.

Pour conférer à des mousses de ce type, lorsque c'est nécessaire, par exemple lorsqu'on veut les utiliser comme substrats pour la culture de végétaux, un pouvoir d'échange d'ions, le brevet des Etats-Unis n°2 988 441 recommande d'ajouter au mélange de réaction de la mousse de polyuréthane des résines échangeuses d'ions chargées de sels nutritifs à l'état de poudres ou de granulés. Ce procédé présente des inconvénients : l'adjonction de matières de charge macroscopiques à un mélange de réaction de mousse de polyuréthane offre des difficultés lorsqu'on veut opérer mécaniquement. En outre, la répartition de matières de charge macroscopiques dans le mélange de réaction provoque fréquemment des modifications dans la structure cellulaire des mousses. On ajoutera qu'une répartition homogène de ces matières de charge dans toutes les zones de la mousse finale n'est pas toujours garantie.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'on pouvait obtenir des mousses de polyuréthannes présentant d'excellents pouvoirs de fixation des cations et d'échange lorsque, à la préparation des mousses par le procédé de polyaddition aux isocyanates, on utilisait en tant que composés portant des atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, certains composés polyhydroxylés portant des groupes acides libres, éventuellement accompagnés de composés polyhydroxylés exempts de groupes acides.

L'invention concerne donc un procédé de préparation de mousses de polyuréthannes possédant des pouvoirs de fixation des cations et d'échange à partir de polyisocyanates et de composés polyhydroxylés et éventuellement d'eau et/ou d'autres agents gonflants, d'activateurs, de stabilisants des mousses, d'agents émulsifiants et d'autres produits auxiliaires, le procédé se caractérisant en ce que l'on utilise des composés polyhydroxylés consistant pour 10 à 100% de leur poids total en composés de formule générale :



et pour 0 à 90% de leur poids total, en composés polyhydroxylés exempts de groupes acides, x et y représentant des nombres entiers dont la valeur va de 1 à 4, la somme x + y présentant une valeur de 2 à 6, R est un reste organique de valence 2 à 6

présentant un poids équivalent de 28 à 3000 et qui peut contenir, en dehors de motifs hydrocarbonés, des groupes -O-, -O-CO- ou -NH-CO-, et R' représente un groupe -COOH ou -SO₃H.

5 Comme la réactivité des groupes OH vis-à-vis des isocyanates est nettement plus forte que celle des groupes acide sulfonique ou acide carboxylique, le procédé selon l'invention, en particulier lorsqu'on opère avec un défaut d'isocyanate, donne des polyuréthannes dans lesquels les groupes acides restent en majorité libres et peuvent dans la plupart des cas être titrés quantitativement par des bases.

10 Les mousses de polyuréthanes obtenues par le procédé selon l'invention possèdent, comme on peut le constater par un titrage, un pouvoir de fixation des cations qui peut atteindre la capacité théorique.

Vis-à-vis des résines organiques échangeuses d'ions de type classique, les produits préparés par le procédé selon l'invention présentent 15 de nombreux avantages industriels. On citera par exemple :

- 1) On peut conférer à ces résines échangeuses d'ions alvéolaires des propriétés mécaniques adaptées à chaque utilisation particulière.
- 2) La capacité de fixation des ions de la mousse peut être réglée par la teneur et le poids moléculaire des composés polyhydroxylés utilisés 20 conformément à l'invention. Lorsque c'est nécessaire, on peut même atteindre les capacités de fixation des ions des échangeurs d'ions usuels.
- 3) On peut faire varier dans des limites étendues la mouillabilité des résines synthétiques par l'eau en faisant varier le degré d'ouverture des pores et l'hydrophilie.
- 25 4) Comme les mousses sont obtenues par la technique de coulée réactive, on peut préparer in situ des corps moulés de forme quelconque, par exemple des cylindres, des cubes, des pièces continues, des feuilles, etc.

Le procédé selon l'invention exploite les techniques connues 30 de la préparation des mousses de polyuréthanes à température ambiante ou à chaud, par simple mélange des composants polyisocyanates avec les composants polyhydroxylés, éventuellement d'eau, d'accélérateurs, d'agents émulsifiants et d'autres produits auxiliaires tels que des agents ignifugeants et des agents gonflants. On utilise avantageusement des machines, par exemple celles 35 décrites dans le brevet français n° 1 074 713.

Le gonflement peut être réalisé par la technique "one-shot", c'est-à-dire par la technique en un seul stade, ou par la technique au prépolymère. Dans ce dernier cas, le procédé selon l'invention comporte une variante spéciale : on peut faire réagir les composés polyhydroxylés portant des groupes acides avec un excès de polyisocyanate et les introduire ainsi dans le composant isocyanate.

Conformément à l'invention, les polyisocyanates sont de préférence utilisés avec une "caractéristique" de 20 à 100, de préférence de 30 à 70. La "caractéristique" est le rapport des groupes NCO à tous les atomes d'hydrogène actif exprimé par des unités spéciales, 100 unités correspondant à un rapport de 1:1. Pour le calcul de la caractéristique, on ne tient pas compte des hydrogènes acides, des groupes acides. Lorsqu'on opère dans l'intervalle de caractéristique donné ci-dessus, les groupes -COOH restent en majorité libres dans le squelette du polyuréthane, c'est-à-dire qu'ils ne forment pas avec les isocyanates des groupes carboxamide avec libération de CO₂ comme décrit dans le brevet français n° 1 289 074.

Les composés polyhydroxylés portant des groupes acides libres sont plus particulièrement les composés de formule générale :



dans laquelle x est un nombre entier dont la valeur va de 1 à 4, de préférence de 2 à 4, et y est un nombre entier dont la valeur va de 1 à 4, de préférence de 1 à 2, la somme x + y allant de 2 à 6, de préférence de 3 à 6; R est un reste organique de valence 2 à 6, de préférence 3 à 6 et de poids équivalent 28 à 3000, de préférence 54 à 800 qui, en dehors de motifs hydrocarbonés, peut également contenir des groupes -O-, -O-CO- ou -NH-CO-, et R' est un groupe -COOH ou -SO₃H.

Les composés polyhydroxylés portant des groupes acides libres peuvent également être utilisés conformément à l'invention avec les composés polyhydroxylés exempts de groupes acides et utilisés couramment dans la chimie des polyuréthanes. Les proportions molaires entre les composés polyhydroxylés portant des groupes acides et les composés polyhydroxylés exempts de groupes acides sont dans le procédé de l'invention comprises entre 10:90 et 100:0, de préférence entre 50:50 et 100:0. Pour parvenir à une capacité d'échange d'ions aussi forte que possible, dans un mode de réalisation particulièrement apprécié du procédé selon l'invention, on utilise uniquement des composés polyhydroxylés portant des groupes acides.

Les composés hydroxylés portant des groupes acides, qui répondent à la formule générale ci-dessus et qu'on utilise de préférence dans le procédé selon l'invention sont des composés hydroxylés portant des groupes carboxyle libres. On citera par exemple des acides hydroxycarboxyliques

5 aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, comme les acides diméthylolpropionique, triméthylolacétique, diméthylolacétique, diméthylolbutyrique, diméthylolvalérique, diméthylolcaproïque, glycérique, glycolique, lactique, trichlorolactique, malique, dihydroxymaléique, dihydroxyfumérique, tartrique, mucique, saccharique, citrique, 2-hydroxyéthylsalicylique, 2-hydroxypropyl-

10 salicylique, protocatéchique, résorcylique, 4-hydroxyisophtalique, 4,6-dihydroxyisophtalique, 2-hydroxypropionique, 3-hydroxybenzoïque, 6-hydroxycaproïque, etc.; parmi les autres composés qui conviennent, on citera des polyesters tels qu'obtenus par exemple à partir de polyalcools et d'acides polycarboxyliques ou de leurs anhydrides par condensation et qui sont connus

15 par exemple dans la chimie des résines alkydes. Ils présentent de préférence des indices d'OH de 100 à 300 et des indices d'acide de 50 à 300.

Les composés qu'on apprécie tout particulièrement dans le procédé selon l'invention sont des adducts d'anhydride d'acides di- et tri-carboxyliques sur des polyalcools, obtenus avec un rapport de 0,1 à 0,9, de préférence 0,3

20 à 0,7 entre les groupes anhydride d'acide et les groupes hydroxy.

On utilise en particulier comme anhydrides d'acides des composés tels que les anhydrides maléique, succinique, glutarique, phtalique, tétrahydrophtalique, hexahydrophtalique, méthylhexahydrophtalique, endométhylène

25 tétrahydrophtalique, 4-chlorophtalique, 4-bromophtalique, 1,4,5,6,7,7-hexachloro-bicyclo-(2.2.1)-heptène-5-dicarboxylique-(2,3), diglycolique ou trimellitique et comme polyols des composés tels que la glycérine, le pentaérythritol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, leurs produits d'éthoxylation ou de propoxylation de poids moléculaire moyen approximatif 250 à 3000, de préférence 250 à 800.

30 En dehors des acides hydroxycarboxyliques, on peut cependant utiliser dans le procédé selon l'invention des acides hydroxysulfoniques, par exemple les divers isomères des acides dihydroxybenzène sulfoniques, dihydroxynaphtalène sulfoniques ou dihydroxyalkane sulfoniques contenant par exemple de 3 à 18 atomes de carbone. Et, on peut aussi utiliser dans le

35 procédé selon l'invention des monoesters sulfoniques portant des groupes hydroxy et par exemple des monosulfates de glycérine, du monosulfate de triméthylolpropane entre autres.

Le composant isocyanate qu'on utilise dans le procédé selon l'invention peut consister en principe en un isocyanate aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique quelconque. On citera par exemple le 2,4-isocyanate de 1-méthylbenzène, le 2,6-diisocyanate de 1-méthylbenzène et leurs mélanges industriels, le diisocyanate de m- et de p-phénylène, les diisocyanates de naphtylène, les diisocyanates de diphenylméthane, les diisocyanates de di- et de tri-isopropylbenzène, les triisocyanates de triphénylméthane, le thiophosphate de tri-(p-isocyanatophényle), le phosphate de tri-(p-isocyanatophényle), des diisocyanates d'aralkyle comme l'isocyanate de 1-(isocyanatophényle)-éthyle, des diisocyanates de m- et de p-xylène comme le diisocyanate de tétraméthylène et d'hexaméthylène, le 2,4-diisocyanate de 1-méthylcyclohexyle et ses isomères, le 1-isocyanato-3-(isocyanatométhyl)-3,5,5-triméthylcyclohexane, des esters α,α -diisocyanatocarboxyliques et les polyisocyanates correspondants portant des substituants alcoxy, nitro, chloro ou bromo.

On préfère cependant les polyisocyanates dans lesquels de 1 à 45% des groupes NCO présents ont réagi avec des composés portant au moins un atome d'hydrogène actif. On citera par exemple :

Des solutions de polyisocyanates portant des groupes uréthane dans des isocyanates monomères, telles qu'on les obtient par réaction d'un composé hydroxylé polyfonctionnel avec des polyisocyanates dans un rapport NCO/OH de 2 : 1 à 20 : 1, de préférence de 3 : 1 à 5 : 1, à une température de 0 à 100°C, de préférence de 50 à 90°C, ainsi que des solutions de polyisocyanates portant des groupes allophanate préparées comme décrit dans le 2e fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2 127 504 et des solutions de polyisocyanates portant des groupes urée dans des polyisocyanates monomères préparées comme décrit dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2 032 547 ou le brevet belge n° 769 387 et dans le 2e fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2 101 110 ou le brevet belge n° 777 302.

On apprécie en outre des solutions de polyisocyanates portant des groupes isocyanurate préparées comme décrit dans la demande de brevet français n° 70/20 815 ou le brevet belge n° 751 550 et des solutions de polyisocyanates portant des groupes carbodiimide et/ou uret-dionimine dans des isocyanates monomères, préparées comme décrit dans le brevet français n° 1 514 803.

On apprécie tout particulièrement des solutions à des concentrations de 1 à 90% de polyisocyanates portant des groupes biuret dans des isocyanates monomères exempts de groupes biuret, préparées de manière connue en soi, par exemple comme décrit dans le brevet français n° 1 228 477 ou le
5 brevet belge n° 578 071, le brevet français n° 1 270 861, le brevet français n° 1 360 693 ou le brevet belge n° 633 862, le brevet français n° 1 377 429, ou le brevet belge n° 637 578, le brevet français n° 1 480 911 ou le brevet belge n° 681 441, le brevet français n° 1 420 210 ou le brevet belge n° 658 028, les brevets français n° 1 375 463, 1 387 756, 1 386 688 et
10 1 383 361 et le brevet belge n° 721 031. On observera avec avantage le mode de préparation décrit dans la demande de brevet français n° 70/17 514 ou le brevet belge n° 750 347, selon lequel on fait réagir des di- et polyisocyanates avec de l'eau en présence d'un agent émulsifiant. En général, on procède de la manière suivante : on ajoute à l'isocyanate, sous agitation, de 0,1 à 2
15 parties en poids (pour 100 parties en poids de l'isocyanate) d'un agent émulsifiant non ionique, par exemple un éther de polyéthylèneglycol d'huile de ricin, d'indice d'OH 50, on ajoute ensuite goutte à goutte sous agitation à 60-95°C, la quantité d'eau calculée et on chauffe la suspension pendant 1 à 3 heures à une température de 150 à 170°C. On obtient ainsi des mélanges
20 homogènes et aptes à la conservation de polyisocyanates possédant une forte fonctionnalité en NCO et une forte viscosité.

On peut en outre préparer des polyisocyanates de biuret en faisant réagir les di- et polyisocyanates en question avec des amines spéciales. Parmi ces amines spéciales, on citera des mono-, di- et polyamines secondaires
25 ainsi que des diamines aromatiques possédant une nucléophilie affaiblie (par exemple de 3,5-diamino-4-chlorobenzoate de méthyle).

Les polyisocyanates modifiés qu'on utilise de préférence et qui contiennent par exemple des groupes uréthane, allophanate, biuret, isocyanurate et uret-dionimine, possèdent vis-à-vis des isocyanates non modifiés l'avantage
30 d'une plus grande affinité vis-à-vis des polyols à utiliser selon l'invention, qui sont parfois très hydrophiles.

Les composés polyhydroxylés exempts de groupes acides qu'on peut utiliser dans le procédé selon l'invention conjointement aux composés polyhydroxylés portant des groupes acides, en proportions relatives allant jusqu'à
35 90%, sont plus particulièrement des composés de poids moléculaire 100 à 3500, par exemple des polyesters, polyéthers, polythioéthers, polyacétals, polycarbonates, polyesteramides, portant plusieurs groupes hydroxy, et connus en soi pour la préparation de polyuréthanes homogènes ou alvéolaires. Les

polyesters hydroxylés en question sont par exemple des produits de réaction de polyols et d'acides carboxyliques polyvalents, utilisés dans l'industrie dans toutes les variantes possibles. Cependant, à la place des acides carboxyliques libres, on peut également utiliser les anhydrides d'acides polycarboxyliques, les esters d'acides polycarboxyliques ou les mélanges de ces composés pour la préparation des polyesters hydroxylés. Les acides polycarboxyliques peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques et hétérocycliques, éventuellement substitués et/ou insaturés. Comme exemples de ces acides, on citera les acides succinique, adipique, sébacique, phtalique, isophtalique, l'anhydride phtalique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, les acides gras monomères, dimères et trimères, le téréphtalate de diméthyle, etc. Les composants polyols sont par exemple l'éthylèneglycol, le propylèneglycol-(1,3), le butylèneglycol-(1,4) et -(2,3), la glycérine, le triméthylolpropane, l'hexanetriol-(1,2,6), le butanetriol-(1,2,4), le triméthyloléthane, le pentaérythritol, le mannitol et le sorbitol, le méthylglucoside, ou encore des polyéthylèneglycols, des polypropylèneglycols et des polybutylèneglycols.

Les polyéthers hydroxylés en question sont également les produits de type connu qu'on obtient par exemple par polymérisation d'époxydes comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'oxyde de styrène ou l'épichlorhydrine, éventuellement sur des molécules de départ portant des atomes d'hydrogène réactif, par exemple des alcools ou des amines tels que la glycérine, le triméthylolpropane, l'éthylèneglycol, l'ammoniac, l'éthanolamine, l'éthylènediamine. On peut également utiliser dans l'invention des polyéthers de saccharose.

On trouvera la description d'exemples de composés polyhydroxylés utilisables conformément à l'invention par exemple dans l'ouvrage de Saunders-Frisch, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", volume I et II, Interscience Publishers 1962 et 1964 (pages 32 et suivantes, volume I, et page 5 et page 198 et suivantes, volume II) ainsi que dans le Kunststoff-Handbuch, volume VII, Vieweg-Hüchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, par exemple aux pages 45 à 71. On peut également utiliser des résines époxydiques, des produits d'hydrogénation de copolymères de l'éthylène, d'oléfines et d'oxyde de carbone, des résines de phénol-formaldéhyde ou d'urée-formaldéhyde qu'on a fait réagir avec des oxydes d'alkylène. Et on peut aussi utiliser en partie, conjointement, des composés polyhydroxylés à bas poids moléculaire, par exemple ceux mentionnés ci-dessus et des agents d'allongement des chaînes tels que des glycols, des diamines ou de l'eau, des aldimes et des cétimes.

Comme agents gonflants, en dehors de l'eau ou de solutions aqueuses de sels, on peut utiliser par exemple des alcanes, des halogénoalkanes ou d'une manière générale des solvants à bas point d'ébullition comme le chlorure de méthylène, le monofluorotrichlorométhane, le difluorodichlorométhane, l'acétone, 5 le formiate de méthyle, etc. On peut également utiliser comme agents gonflants des composés libérant des gaz à haute température, par exemple des composés azoïques, ou des diuréthannes de bis-hémi-acétals de 2 moles de formaldéhyde et d'une mole d'éthylèneglycol.

On connaît déjà un grand nombre de substances ignifugeantes appro- 10 priées qui contiennent en général du phosphore et des halogènes. On peut également utiliser des composés de l'antimoine, du bismuth ou du bore. On trouvera une liste d'agents ignifugeants connus et avantageux dans le chapitre "Flammhemmende Substanzen", pages 110-111 du Kunststoff-Handbuch, volume VII, Polyurethane, de Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966. Les agents 15 ignifugeants sont en général utilisés conjointement en quantités de 1 à 20%, de préférence de 1 à 15% du poids de la combinaison de polyisocyanate.

Les activateurs sont par exemple des amines tertiaires telles que la triéthylamine, la diméthylbenzylamine, la tétraméthyléthylènediamine, des N-alkylmorpholines, l'endoéthylènepipérazine, l'urotropine, des hexahydro- 20 triazines telles que la triméthylhexahydrotriazine, le 2,4,6-diméthylaminométhylphénol ou des sels organométalliques comme les acylates stanneux, par exemple les sels stanneux de l'acide 2-éthylcaproïque, les acylates d'étain-IV-dialkyle comme le dilaurate d'étain-dibutyle ou des acétylacétonates de métaux lourds, par exemple du fer.

25 On peut utiliser comme agents émulsifiants par exemple des phénols éthoxylés, des acides sulfoniques supérieurs, de l'huile de ricin sulfonée, de l'huile de ricin éthoxylée, de l'acide récinoléique sulfoné ou des sels d'ammonium de l'acide oléique. Les stabilisants des mousses sont par exemple les produits à base de copolymères polysiloxane-polyalkylèneglycol ou d'huile 30 de silicone basique. On trouvera une liste d'autres agents émulsifiants, catalyseurs et additifs par exemple dans l'ouvrage "Polyurethanes, Chemistry and Technology", volume I et II, Saunders-Frisch, Interscience Publishers, 1962 et 1964.

Le procédé selon l'invention permet, par un choix approprié des 35 conditions et des composants de la réaction, selon les possibilités de variation appartenant à l'état connu de la technique dans la fabrication des mousses de polyuréthane, de préparer des mousses dures ou molles, à pores ouverts ou fermés, hydrophiles ou hydrophobes.

Les mousses obtenues par le procédé selon l'invention peuvent être utilisées avantageusement comme échangeurs d'ions, en particulier pour l'adoucissement de l'eau.

Cependant, comme les mousses préparées par le procédé selon l'invention peuvent être réglées hydrophiles et possèdent le pouvoir de fixer par liaison ionique des cations qui favorisent et assurent la croissance des végétaux, par exemple le potassium, l'ammonium, le calcium, le magnésium et les oligoéléments ainsi que des fongicides, herbicides, bactéricides et insecticides ionogènes, elles conviennent également à l'utilisation comme substrats pour la culture des végétaux. Un avantage particulier dans cette utilisation réside en ce que les fonctions acide carboxylique présentes neutralisent l'alcalinité des eaux d'arrosage riches en calcaire.

En dehors des domaines d'utilisation mentionnés ci-dessus, les mousses préparées selon l'invention peuvent encore être utilisées dans les applications suivantes:

- 1) la plantation par bouture
- 2) les semis et les plantations d'oignons
- 3) l'amélioration physique et chimique des sols.

Dans la plantation par bouture et les semis, les mousses de l'invention sont de préférence utilisées à l'état de cubes, de carreaux, de vermicelles et de plaques. Spécialement pour les semis, on peut utiliser des corps de matière mousse hydrophile élastique comprimés, à l'état de plaques, de bandes ou de matelas. Si l'on comprime de telles mousses avec des adhésifs hydrosolubles et qu'on sèche, on obtient des mousses facilement transportables, à haute densité, qui reprennent facilement leur volume initial par gonflement à l'eau. Lorsqu'on opère de cette manière, on peut éventuellement distribuer les graines sur la mousse avant la compression et les fixer sur la plaque de mousse par l'opération de compression et de collage.

Pour l'amélioration physique et chimique des sols, les mousses selon l'invention sont de préférence utilisées à l'état de paillettes, de granulés ou de petites particules découpées.

Dans l'utilisation générale des mousses de l'invention en tant qu'agents d'amélioration physique et chimique des sols, il est recommandé d'utiliser des mousses hydrophiles à bon pouvoir de rétention de l'eau pour améliorer les sols sableux légers et d'utiliser des mousses hydrophobes pour améliorer les sols lourds et peu aérés.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans ces exemples les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLES1) Préparation des composants de départ

1.1. Préparation d'une solution de polyisocyanate de biuret dans des polyisocyanates monomères.

- 5 Dans 1050 parties d'un mélange industriel d'isomères du diisocyanate de toluylène consistant en 80 parties de 2,4-diisocyanate de 1-méthylbenzène et 20 parties de 2,6-diisocyanate de 1-méthylbenzène dans lequel on a introduit au préalable 2 parties d'un éther de polyglycol de ricin d'indice d'OH 40, on ajoute goutte à goutte à 60°C sous agitation, en 30 mn, 20,8 g d'eau.
- 10 On chauffe ensuite à 170°C ce qui fait repasser le précipité en solution. On maintient à 170°C pendant 3 h puis on refroidit rapidement à température ambiante. Le produit obtenu contient 33,7% de NCO et présente une viscosité de 3000 cPo à 25°C.

1.2. Préparation d'un composé polyhydroxylé portant des groupes carboxyle.

- 15 A 5355 g, 51 équivalents, de triol A (adduct de 3 moles d'oxyde d'éthylène sur le triméthylolpropane), on ajoute à 75°C 1938 g, 17 équivalents, d'anhydride glutarique. Le mélange se clarifie à 80°C et la température monte spontanément à 102°C. On agite 1 h 30 à 115-120°C puis on refroidit. Le produit obtenu est une huile de couleur jaune pâle, indice d'acide 114, indice d'OH
- 20 249.

1.3. Préparation d'un composé polyhydroxylé portant des groupes carboxyle.

- A 5040 g, 48 équivalents, du triol A, on ajoute à 80°C 3072 g, 16 équivalents, d'anhydride trimellitique. On porte la température peu à peu à 150°C : la quasi-totalité de l'anhydride passe en solution. Après refroidissement, on obtient une résine à très forte viscosité d'indice d'acide 173, indice d'OH 191.
- 25

1.4. Préparation d'un composé polyhydroxylé portant des groupes carboxyle.

- On fait réagir 3680 g, 35 équivalents, de triol A avec 1630 g, 11 équivalents, d'anhydride phtalique comme décrit en 1.2. Le produit obtenu est une huile incolore d'indice d'acide 115 et d'indice d'OH 265.
- 30

1.5. Préparation d'un composé polyhydroxylé portant des groupes carboxyle.

- On fait réagir 5355 g, 51 équivalents, de triol A avec 2584 g, 17 équivalents, d'anhydride tétrahydrophtalique comme décrit en 1.2. La température monte spontanément à 105°C. Le produit obtenu est une huile incolore d'indice d'acide 124, indice d'OH 263.
- 35

1.6. Préparation d'un composé polyhydroxylé portant des groupes carboxyle.

On fait réagir 5365 g, 51 équivalents, de triol A avec 1666 g, 17 équivalents, d'anhydride maléique comme décrit en 1.2. La température monte spontanément à 115°C. Le produit est une huile de couleur jaune pâle d'indice d'acide 129, indice d'OH 278.

1.7. Préparation d'un composé polyhydroxylé portant des groupes carboxyle.

A 2680 g, 20 moles, de triméthylolpropane, on ajoute à 75°C 2960 g, 20 moles, d'anhydride phtalique. On chauffe le mélange à 122°C; on obtient une masse fondue claire. Après 2 h d'agitation à 117-122°C, on refroidit à 100°C et on vidange.

Le produit est une résine solide transparente à température ambiante, indice d'acide 189, indice d'OH 372.

1.8. Préparation d'un composé polyhydroxylé portant des groupes carboxyle.

On fait réagir 4410 g, 42 équivalents, de triol A avec 2156 g, 14 équivalents, d'anhydride hexahydrophthalique comme décrit en 1.2. La température monte spontanément à 101°C. Le produit est une huile incolore d'indice d'acide 119, indice d'OH 254.

2) Procédé selon l'invention

2.1. On mélange intimement un premier mélange consistant en 50 g du composé préparé en 1.5, indice d'OH 263 et

3 g d'éther de polyglycol d'amide gras d'indice d'OH 40

2 g de polyéther-siloxane (produit de marque "L 5310" de la firme Union Carbide Co),

10 g d'eau,

10 g de monofluorotrichlorométhane,

avec 59 g du polyisocyanate de biuret préparé en 1.1. On obtient une mousse hydrophile molle de densité apparente 14 kg/m³. Au titrage de la mousse par NaOH, le pH se modifie selon la courbe représentée sur la figure 3 des dessins annexés. Pour ce titrage, on a découpé 10 g de mousse en morceaux d'environ 0,5 cm³, on a repris dans un litre d'eau et on a ajouté par portions, sous agitation, NaOH N. La durée du titrage est de 8 heures.

2.2.1. Préparation d'un prépolymère.

On obtient un prépolymère à 33% de NCO par réaction de 332 g de diisocyanate de toluylène (80% de l'isomère 2,4- et 20% de l'isomère 2,6-), 81 g du composé décrit en 1.4. et 27 g du composé décrit en 1.3. Le gonflement se produit 1 heure environ après la préparation.

2.2.2. On mélange intimement un premier mélange consistant en 100 g du composé préparé en 1.3., indice d'OH 191, et
6 g d'éther de polyglycol d'amide gras, indice d'OH 40,
4 g de polyéther-siloxane L 5310,
5 40 g de monofluorotrichlorométhane,
avec 44 g du prépolymère préparé en 2.2.1.

On obtient une mousse hydrophile dure de densité apparente 22 kg/m^3 .

La courbe de variation du pH au titrage de cette mousse par NaOH est représentée sur la figure 1 des dessins annexés. L'échangeur d'ions peut
10 être régénéré par les acides minéraux.

2.3. On mélange intimement un premier mélange consistant en 50 g du composé préparé en 1.4., indice d'OH 265 et

10 g d'eau,

2 g du polyéther-siloxane L 5310,

15 6 g de monofluorotrichlorométhane,

avec 61 g du polyisocyanate de biuret préparé en 1.1. On obtient une mousse hydrophile molle de densité apparente 18 kg/m^3 .

La courbe de variation du pH au titrage de cette mousse par NaOH est représentée sur la figure 2 des dessins annexés.

20 2.4. On mélange intimement un premier mélange consistant en 50 g du composé préparé en 1.5., indice d'OH 263 et

3 g d'éther de polyglycol d'amide gras, indice d'OH 40,

2 g de polyéther-siloxane L 5310,

10 g d'eau,

25 10 g de monofluorotrichlorométhane,

avec 59 g du polyisocyanate de biuret préparé en 1.1. On obtient une mousse hydrophile présentant une densité apparente de 11 kg/m^3 .

2.5. On mélange intimement un premier mélange consistant en 50 g du composé préparé en 1.6., indice d'OH 278, et

30 3 g d'éther de polyglycol d'amide gras, indice d'OH 40,

2 g de polyéther-siloxane L 5310,

10 g d'eau,

10 g de monofluorotrichlorométhane,

avec 59 g du polyisocyanate de biuret préparé dans l'exemple 1.

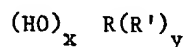
35 On obtient une mousse hydrophile molle de densité apparente 14 kg/m^3 .

La courbe de variation du pH au titrage de la mousse par NaOH est représentée sur la figure 4 des dessins annexés.

- 2.6. On mélange intimement un premier mélange consistant en 85 g du composé préparé en 1.7., indice d'OH 372, et
15 g d'un polyéther d'oxyde d'éthylène sur une mole de triméthylolpropane, indice d'OH 550,
- 5 2 g d'eau,
4 g du polyéther-siloxane L 5310,
2 g de l'éther de polyglycol d'amide gras d'indice d'OH 40,
1 g de "diversatate" d'étain,
6 g de monofluorotrichlorométhane,
- 10 avec 52,5 g du polyisocyanate de biuret préparé en 1.1.
On obtient une mousse hydrophile dure de densité apparente 18 kg/m^3 .
- 2.7. On mélange intimement un premier mélange consistant en 50 g du composé préparé en 1.8., indice d'OH 253, et
3 g d'éther de polyglycol d'amide gras, indice d'OH 40,
- 15 2 g de polyéther-siloxane L 5310,
10 g d'eau,
10 g de monofluorotrichlorométhane,
avec 54 g du polyisocyanate de biuret préparé en 1.1. On obtient une mousse hydrophile de densité apparente 12 kg/m^3 .

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de mousses de polyuréthannes présentant un pouvoir de fixation et d'échange des cations à partir de polyisocyanates et de composés polyhydroxylés accompagnés éventuellement d'eau et/ou d'autres agents gonflants, d'activateurs, de stabilisants, des mousses, d'agents émulsifiants et d'autres produits auxiliaires, le procédé se caractérisant en ce que l'on utilise des composés polyhydroxylés consistant, pour 10 à 100% de leur poids total, en composés de formule générale :



- et, pour 0 à 90% de leur poids total, en composés polyhydroxylés exempts de groupes acides,
- x et y représentant des nombres entiers dont la valeur va de 1 à 4, et la somme x + y présentant une valeur de 2 à 6,
- R représentant un reste organique de valence 2 à 6 et de poids équivalent 28 à 3000 qui peut contenir, outre des motifs hydrocarbonés, des groupes -O-, -O-CO- ou -NH-CO- et
- R' représentant un groupe -COOH ou -SO₃H.
2. Utilisation des mousses de polyuréthannes préparées par le procédé selon la revendication 1, comme résines échangeuses d'ions.
3. Utilisation des mousses de polyuréthannes préparées par le procédé selon la revendication 1, comme substrats pour la plantation et la culture de végétaux.

73 05607

-1-
Pl.I-4

2172373

FIG. I

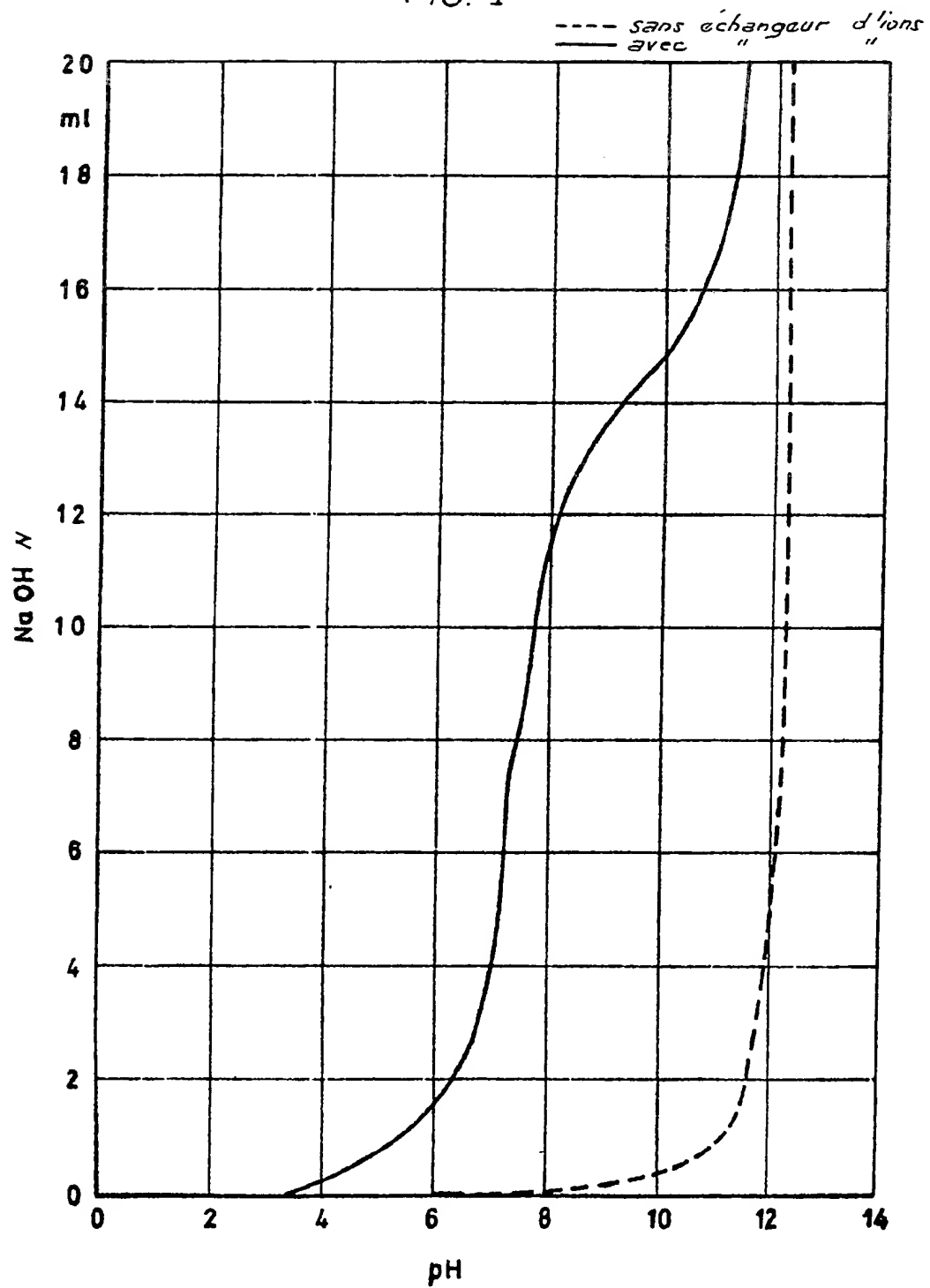
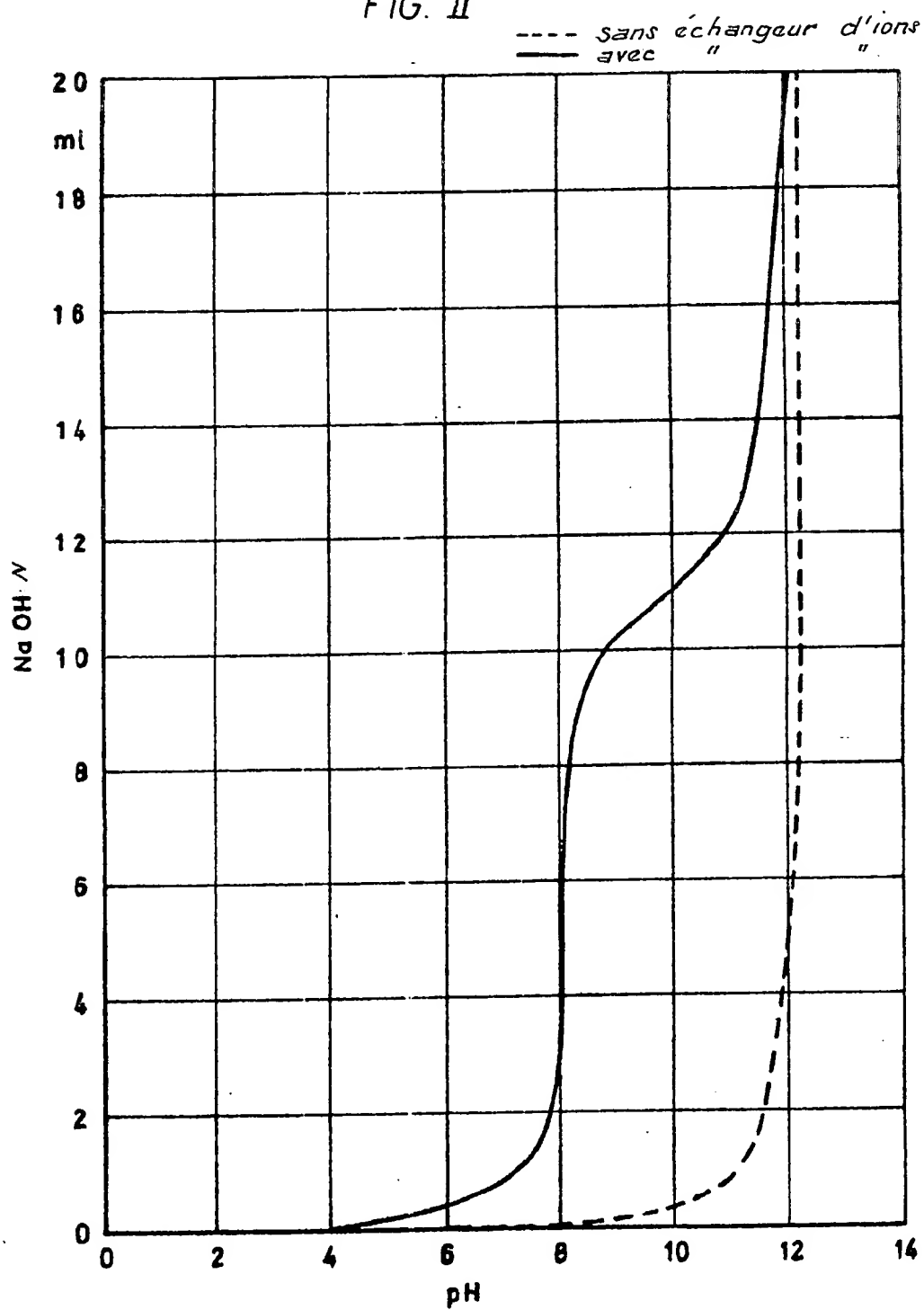


FIG. II



73 05607

Pl.III-4

2172373

FIG. III

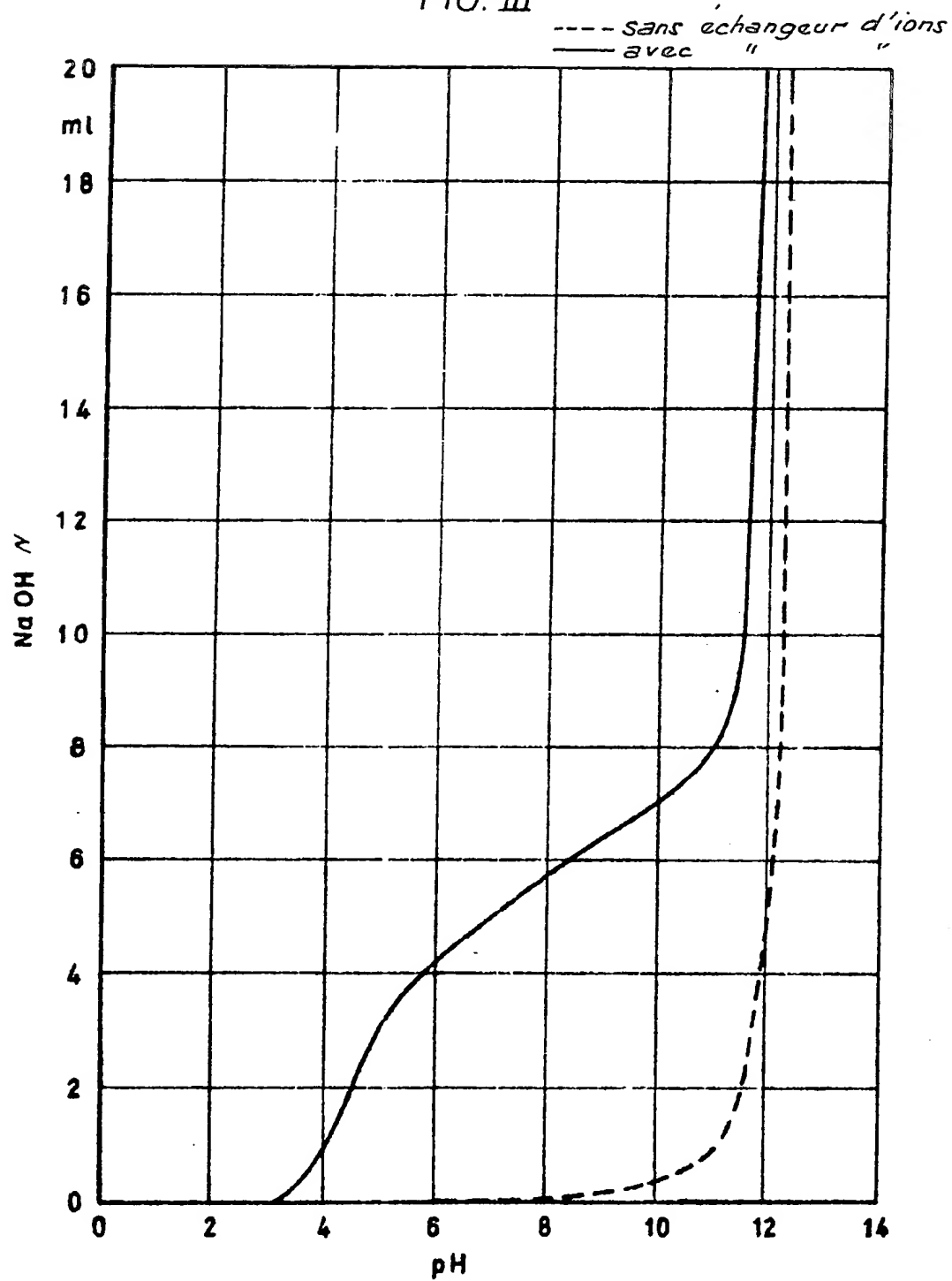


FIG. IV

